

46-
86-

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

011949924

WPI Acc No: 1998-366834/199832

XRAM Acc No: C98-112617

XRFX Acc No: N98-286811

Photosensitive resin composition for exposing far ultraviolet radiation - consisting of photoacid generator and resin having substituent for increasing solubility

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10142777	A	19980529	JP 96298879	A	19961111	199832 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96298879 A 19961111

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10142777	A		24	G03F-007/004	

Abstract (Basic): JP 10142777 A

A photosensitive resin compsn. for exposing far ultraviolet radiation in the range of 170-220 nm contains a photoacid generator of formulas (I)-(VII), and a resin having a substit. for increasing solubility with respect to an alkaline developing soln. by an acid. The photosensitive resin compsn. has an optical concn. with respect to exposed light at wavelengths in the range of 170-220 nm of 0.40 micrometre-1 or less per 1.0 micrometre of the formed coating film. R1-SO2-CN2-A-R2 (I), R1 and R2 = alkyl gps., substd. alkyl gps., cycloalkyl gps., or substd. cycloalkyl gps.; A = -SO2-, or -CO-. R3-SO2-CR5R6-CO-R4 (II); R3 and R4 = alkyl gps., substd. alkyl gps., cycloalkyl gps., or substd. cycloalkyl gps.; R5 and R6 = hydrogen atoms, alkyl gps., substd. alkyl gps., cycloalkyl gps., or substd. cycloalkyl gps. R7-SO2-O-(CR9R10-)mCO-R8 (III) R7 and R8 = alkyl gps., substd. alkyl gps., cycloalkyl gps., or substd. cycloalkyl gps.; R9 and R10 = hydrogen atoms, alkyl gps., substd. alkyl gps., cycloalkyl gps., or substd. cycloalkyl gps; m = 1 or 2. R11-SO2-O-NR13-CO-R12 (IV); R11, R12 and R13 = alkyl gps., substd. alkyl gps., cycloalkyl gps., or substd. cycloalkyl gps. R14-SO2-O-N=CR15R16 (V); R14 = an alkyl gp., substd. alkyl gp., cycloalkyl gp., or substd. cycloalkyl gp.; R15 and R16 = hydrogen atoms, alkyl gps., substd. alkyl gps., cycloalkyl gps., substd. cycloalkyl gp.s, or cyano gps. (At least one = the alkyl gp., substd. alkyl gp., cycloalkyl gp., substd. cycloalkyl gp. R17-SO2-O-R18 (VI); R17 and R18 = alkyl gps., substd. alkyl gps., cycloalkyl gps., or substd. cycloalkyl gps. R19-SO2-R20 (VII); R19 and R20 = alkyl gps., substd. alkyl gps., cycloalkyl gps., or substd. cycloalkyl gps..

USE - The photosensitive resin compsn. is suitable for reduced projection exposure at light having a very short wavelength, 170-220 nm and is used in lithography using the 170-220 nm-exposed light.

ADVANTAGE - The photosensitive resin compsn. has high transparency with respect to light having wavelengths in the range of 170-220 nm and high acid generating efficiency at exposure by the light having wavelengths in the range of 170-220 nm.

Dwg. 0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-142777

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月29日

(51) Int.Cl.⁶
 G 0 3 F 7/004
 7/039
 H 0 1 L 21/027

識別記号
 5 0 3
 6 0 1

F I
 G 0 3 F 7/004 5 0 3 A
 7/039 6 0 1
 H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平8-298879

(22) 出願日 平成8年(1996)11月11日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
 神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 佐藤 健一郎
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
 真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 遠紫外線露光用感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

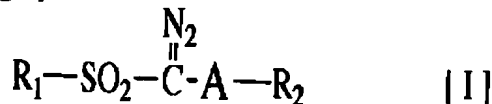
【課題】 170～220nmの波長という遠紫外領域の露光光とする縮小投影型露光方式の露光機器を使用したリソグラフィーにおいて好適な遠紫外線露光用感光性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 特定の光酸発生剤と、酸によりアルカリ現像液に対する溶解性を増大させる置換基を有する樹脂とを含有し、かつ製膜した場合の塗膜の1.0μm当たりの、170～220nmの波長の露光光に対する光学濃度が0.40μm⁻¹以下である、170～220nmの遠紫外線露光用感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

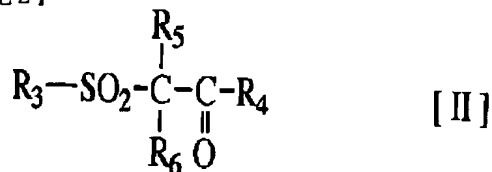
【請求項1】 下記一般式〔I〕～〔VII〕で表される光酸発生剤と、酸によりアルカリ現像液に対する溶解性を増大させる置換基を有する樹脂とを含有し、かつ製膜した場合の塗膜の1.0 μ m当たりの、170～220nmの波長の露光光に対する光学濃度が0.40 μ m⁻¹以下であることを満足することを特徴とする170～220nmの遠紫外線露光用感光性樹脂組成物。

【化1】



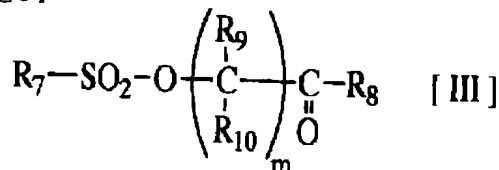
式中、R₁ およびR₂ は、それぞれ他から独立に、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基、Aは-SO₂-または-CO-を表す。

【化2】



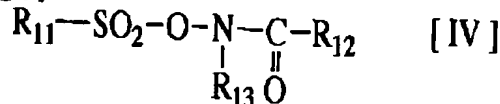
式中、R₃ およびR₄ は、それぞれ他から独立に、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基、R₅ およびR₆ は、それぞれ他から独立に、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基を表す。

【化3】



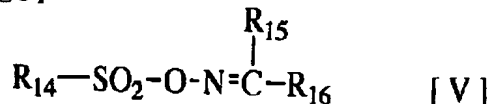
式中、R₇ およびR₈ は、それぞれ他から独立に、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基、R₉ およびR₁₀ は、それぞれ他から独立に、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基を表す。mは1又は2の整数を表す。

【化4】



式中、R₁₁、R₁₂ およびR₁₃ は、それぞれ他から独立に、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基を表す。

【化5】



式中、R₁₄ はアルキル基、置換アルキル基、シクロアル

キル基、置換シクロアルキル基、R₁₅ およびR₁₆ は、それぞれ他から独立に、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基、シアノ基（但し、少なくとも一方はアルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基である）を表す。

【化6】



式中、R₁₇ およびR₁₈ は、それぞれ他から独立に、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基を表す。

【化7】



式中、R₁₉ およびR₂₀ は、それぞれ他から独立に、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基を表す。

【請求項2】 基板上に請求項1に記載の感光性樹脂組成物の薄膜を形成し、170～220nmの波長の光で縮小投影露光し、現像過程を経てパターンニングを行うことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項3】 露光光源がArFエキシマレーザーステッパであることを特徴とする請求項2に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は170～220nmという非常に短波長の光で縮小投影露光する場合に好適な感光性樹脂組成物およびそれを用いたパターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体素子等の微細加工を必要とする各種電子デバイス製造の分野においては、デバイスのますますの高密度化、高集積化に関する要求が高まっている。これに伴いパターンの微細化を実現するためのフォトリソ技術に対する要求性能は厳しさを極めている。この微細化技術の一翼を担っているのがフォトリソの高解像力化であり、また露光光の短波長化である。

【0003】 一般に、光学系の解像度（R_{es}）はレーリーの式、すなわちR_{es}=k・λ/NA（kはプロセスファクター、λは露光光源の波長、NAはレンズの開口径）で表すことができる。この式からより再現線幅を小さくし、微細なパターンを解像するためには（すなわち高解像力を得るためには）、露光時の波長を短くすればよいことがわかる。確かに、最小再現線幅の縮小とともに露光波長は高圧水銀灯のg線（436nm）、i線（365nm）へと移行し、更にKrFエキシマレーザ（248nm）を使用したデバイス製造が検討されて

いる。そして、更なる微細加工に対してはより短波長のエキシマレーザー、中でもArF (193 nm) の利用が有望視されている。

【0004】一方、この短波長光で露光されるフォトリジストの方に目を移すと、従来製造化につながってきた単層レジストではなく、表面リソグラフィーを利用した2層以上の多層レジスト系での高集積化も検討されている。しかし、これまで多層レジストの実用化を阻んできたプロセスの煩雑化は依然として問題である。また、KrFエキシマレーザーを初めとするエキシマレーザーの場合、ガス寿命が短いこと、そもそも露光装置自体が高価なことから、レーザーのコストパフォーマンスを高める必要があると一般にされている。これに答えたのがKrFエキシマレーザー露光用途から主流となったいわゆる化学増幅型レジストである。化学増幅型レジストは露光により系内の触媒量存在する光酸発生剤から酸が発生し、その触媒量の酸によりバインダーあるいは低分子化合物のアルカリ可溶性基の保護基を触媒反応的に脱離させ、アルカリ現像液に対する溶解性の差別を確保するという仕組みである。化学増幅型レジストは光反応により発生した酸を触媒反応的に利用することから高感度化が期待できるために、高感度化が要求されるエキシマレーザー用のレジストとして理想的である。

【0005】現在開発中のエキシマレーザー露光用のフォトリジストの大半がこの化学増幅型レジストであり、これは220 nm以下の露光波長を有するArFエキシマレーザー用途においてもかわりがない。ところで、遠紫外線領域の170～220 nmの露光波長を有するステッパーに対応したフォトリジストの系における最大の課題は、レジスト膜の露光波長に対する透明性の確保である。露光光として高圧水銀灯のg線(436 nm)、i線(365 nm)を使用した場合に使用されていたナフトキノンジアジド系化合物は露光によりその露光光に対する吸収が小さくなる、すなわち光ブリーチ性を有しており、かつバインダーとして主流であるノボラック樹脂のg線(436 nm)、i線(365 nm)に対する吸収が小さいことから、露光前の感光物であるナフトキノンジアジド系化合物およびバインダーを主成分とする膜吸収は現在ほど問題ではなかった。一方、化学増幅型レジストの場合、一般的には、このような光ブリーチ性がないため、露光前の光吸収が高い場合、膜表面とレジスト底部での光強度に大きな差が生ずるため結果として高い解像性が得られない。このため、露光前の膜の透明性確保が重要視されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】170 nm～220 nmの光に対して透明な素材設計を考えた場合、まず一般的にポジ型レジスト用素材として従来使用されてきた芳香族化合物の使用は難しいと言われている。例えば、バインダーとして従来使用頻度の高かったノボラック樹脂

や、さらにポリヒドロキシスチレンでさえ170 nm～220 nmの光に対する吸光度(光学濃度)は高い。このため220 nm以下の露光波長を利用した単層リソグラフィーにはこれらの素材は使用できない。一方の素材である光酸発生剤に関しても同様のことが言える。例えば、SPIE Proceedings p.422-431 Vol 2438 (1995) においてはKrFエキシマレーザー用レジストにおいて多用されてきたトリフェニルスルフォニウム塩型の光酸発生剤の真空紫外領域での光吸収が大きいこと、使用量が制限されることが指摘されている。ところが、芳香族系化合物の中でも、ナフタレン化合物はArFエキシマレーザー露光波長193 nm付近に吸収のウインドウを有し、そのため特異的に低い吸光度を示すことがJ. Photopolym. Sci. Technol. p.423-432 Vol 7 (1994)やSPIE Proceedings p.445-454 Vol 2438 (1995)などで指摘されている。

【0007】しかし、一般的に170 nm～220 nmの光を露光光とする単層リソグラフィーにおいて、光酸発生剤としてどのようなものを選択したらよいか、どのような分子設計を行えばよいか、必ずしも明らかになっているとは言えない。本発明における光酸発生剤は既に、上記ノボラック樹脂やポリヒドロキシスチレンとの組合せで、多くの場合、KrFエキシマレーザー露光用レジストとして使用されている。例えば、本発明における一般式[I]の光酸発生剤は特開平4-210960において酸により分解する置換基によりポリヒドロキシスチレンのフェノール性水酸基が保護された樹脂との組合せでKrFエキシマレーザー露光用レジストとして使用されている。しかし、前記のように、170 nm～220 nmの光を露光光とする単層リソグラフィーにおいては、ノボラック樹脂やポリヒドロキシスチレンはその高い吸光度から使用困難であることが知られている。また、特開平3-103854においては本発明における一般式[I]の光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂、酸により解裂する基を有する化合物を組合せたポジ型フォトリジストが、KrFエキシマレーザー露光用、ArFエキシマレーザー露光用等、紫外線、遠紫外線露光用として提案されている。アルカリ可溶性樹脂としてはヒドロキシスチレン類をはじめとするものが挙げられており、実施されている。ところが、これらのレジストはArFエキシマレーザー露光用途としてはプロファイルがテーパー形状を示すことなどから満足いくものではなかった。

【0008】上記のように、170～220 nmの光を露光光とする単層リソグラフィーにおいて、どのような光酸発生剤を使用し、さらにどのようなバインダーを使用すればよいか不明で、現在までのところそのような技術は具現化されていないというのが現状である。従って、本発明の目的は170～220 nmの波長という遠紫外領域の露光光とする縮小投影型露光方式の露光機器

を使用したリソグラフィにおいて好適な遠紫外線露光用感光性樹脂組成物を提供することにある。

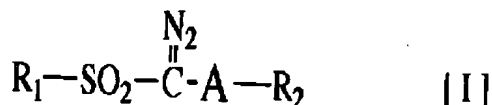
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる現状に鑑み、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、感光性樹脂組成物中に、一般式 [I] ~ [VII] で表される特定の光酸発生剤を含ませ、また、酸によりアルカリ現像液に対する溶解性を増大させる置換基を有する樹脂を含有させ、かつ遠紫外線露光に対する光学濃度が $0.40 \mu\text{m}^{-1}$ 以下である感光性樹脂組成物を用いることにより、上記課題の達成に成功したものである。すなわち、本発明に係わる $170 \sim 220 \text{ nm}$ の遠紫外線露光用感光性樹脂組成物は下記構成である。

(1) 下記一般式 [I] ~ [VII] で表される光酸発生剤と、酸によりアルカリ現像液に対する溶解性を増大させる置換基を有する樹脂とを含有し、かつ製膜した場合の塗膜の $1.0 \mu\text{m}$ 当たりの、 $170 \sim 220 \text{ nm}$ の波長の露光に対する光学濃度が $0.40 \mu\text{m}^{-1}$ 以下であることを満足することの特徴とする $170 \sim 220 \text{ nm}$ の遠紫外線露光用感光性樹脂組成物。

【0010】

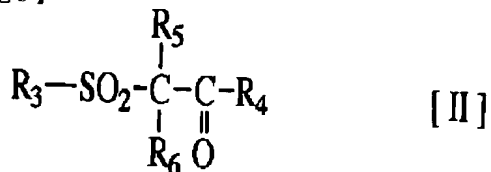
【化8】



【0011】式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ他から独立に、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基、 A は $-\text{SO}_2-$ または $-\text{C}=\text{O}-$ を表す。

【0012】

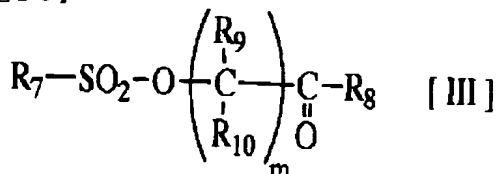
【化9】



【0013】式中、 R_3 および R_4 は、それぞれ他から独立に、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基、 R_5 および R_6 は、それぞれ他から独立に、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基を表す。

【0014】

【化10】



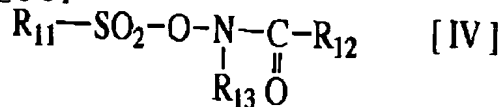
【0015】式中、 R_7 および R_8 は、それぞれ他から独立に、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル

基、置換シクロアルキル基、 R_9 および R_{10} は、それぞれ他から独立に、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基を表す。

m は 1 又は 2 の整数を表す。

【0016】

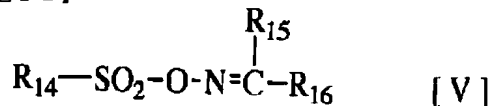
【化11】



【0017】式中、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} は、それぞれ他から独立に、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基を表す。

【0018】

【化12】



【0019】式中、 R_{14} はアルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基、 R_{15} および R_{16} は、それぞれ他から独立に、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基、シアノ基（但し、少なくとも一方はアルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基である）を表す。

【0020】

【化13】



【0021】式中、 R_{17} および R_{18} は、それぞれ他から独立に、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基を表す。

【0022】

【化14】



【0023】式中、 R_{19} および R_{20} は、それぞれ他から独立に、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基を表す。

【0024】(2) 基板上に上記 (1) に記載の感光性樹脂組成物の薄膜を形成し、 $170 \sim 220 \text{ nm}$ の波長の光で縮小投影露光し、現像過程を経てパターンニングを行うことを特徴とするパターン形成方法。

【0025】(3) 露光光源が ArF エキシマレーザーステッパであることを特徴とする上記 (2) に記載のパターン形成方法。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。上記一般式 [I] ~ [VII] の $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} のアルキル基、置換アルキル基のアルキル基としては、炭素数 1 ~

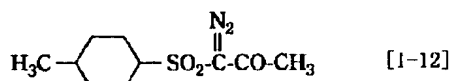
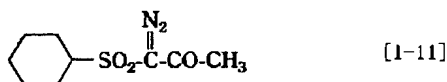
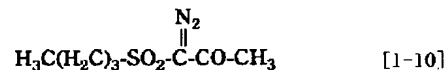
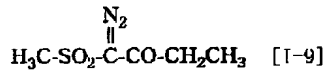
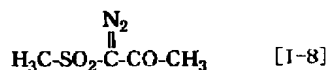
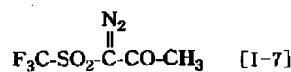
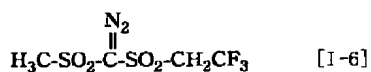
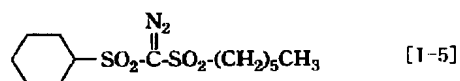
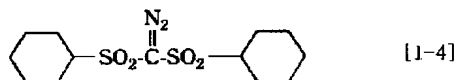
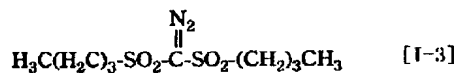
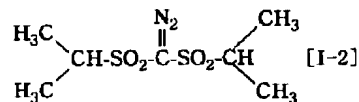
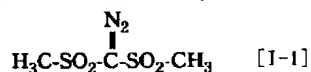
20個の直鎖あるいは分岐したアルキル基を挙げることができる。好ましくは炭素数1～15個の直鎖あるいは分岐したアルキル基である。炭素数が20個を越えると感度低下や現像残渣を発生させるために好ましくない。シクロアルキル基、置換シクロアルキル基のシクロアルキル基としては炭素数3～20個の単環あるいは縮環状のシクロアルキル基が好ましい。炭素数が20を越えると感度低下や現像残渣を発生させるために好ましくない。

【0027】上記一般式 [I] ～ [VII] のR₅、R₆、R₉、R₁₀、R₁₃、R₁₅、R₁₆のアルキル基、置換アルキル基のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基が好ましい。より好ましくは、メチル基、エチル基であり、更に好ましくはメチル基である。シクロア

ルキル基、置換シクロアルキル基のシクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオキチル基が好ましい。より好ましくはシクロペンチル基、シクロヘキシル基であり、さらに好ましくはシクロヘキシル基である。置換アルキル基及び置換シクロアルキル基における置換基としては、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、メトキシ基、エトキシ基などの炭素数1～4個のアルコキシ基、ビニル基、アリル基などの炭素数1～4のアルケニル基、水酸基、ホルミル基、アセトキシ基などのカルボキシ基、シアノ基、ニトロ基をあげることができる。以下に一般式 [I] ～ [VII] で表される本発明の具体例を示すがこれに限定されるものではない。

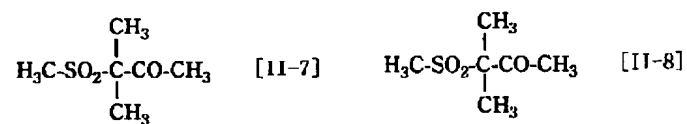
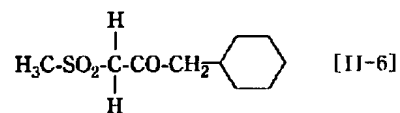
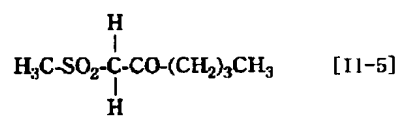
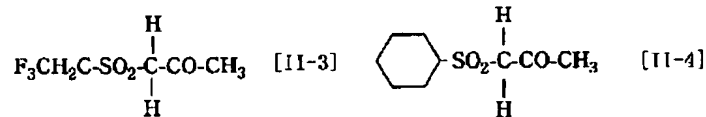
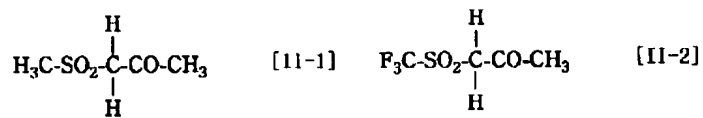
【0028】

【化15】



【0029】

【化16】

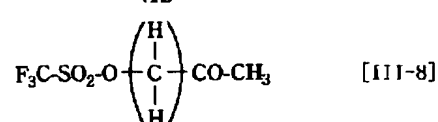
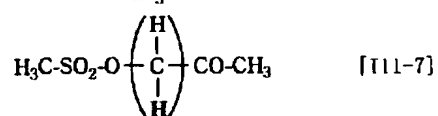
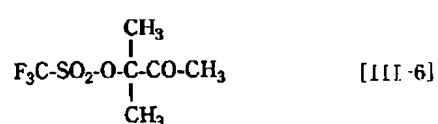
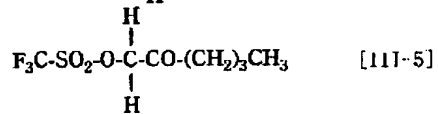
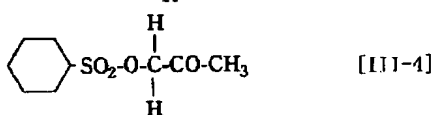
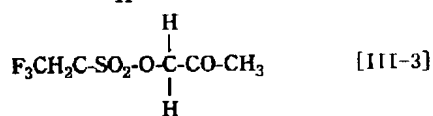
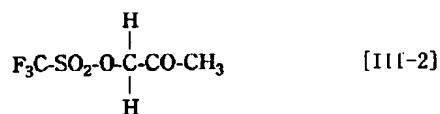
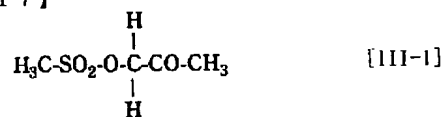


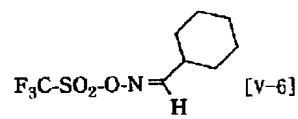
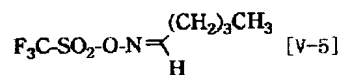
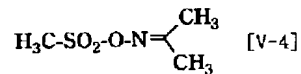
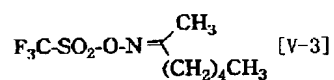
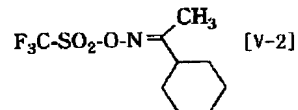
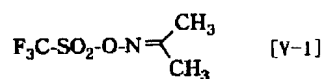
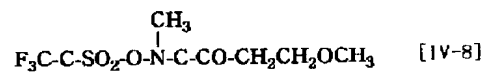
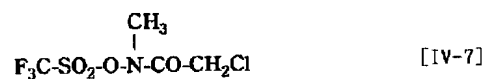
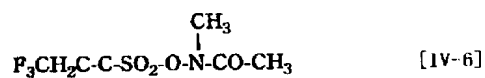
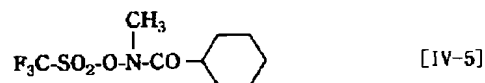
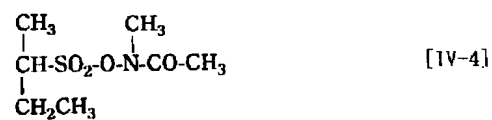
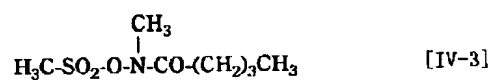
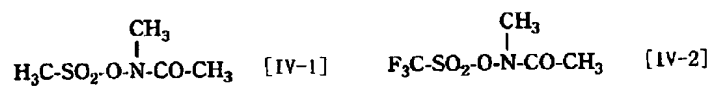
【0030】

【化17】

【0031】

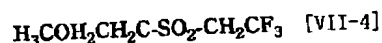
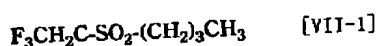
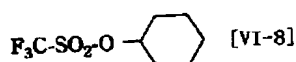
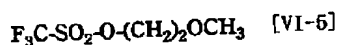
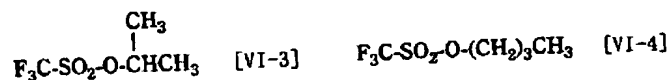
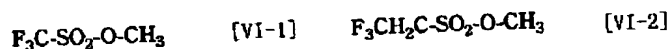
【化18】





【化 1 9】

【0 0 3 2】



【0033】一般式 [I] ~ [VII] で表される化合物の合成方法は、例えば、一般式 [I] で表される化合物の場合、特開平 4-210960 号公報、特開平 3-103854 号公報、W. イルガー、A. リードゲーヘーゲナー、M. レギッツの報文、Ann. 1 (1972) に記載されている方法を用いることができる。一般式

[II] で表される化合物の場合、スルフィン酸ソーダあるいはその誘導体と α -ハロケトン類を反応させることにより製造できる。一般式 [III] で表される化合物の場合、英国特許第 2120263 号公報により公知であり、一般的には対応するスルフォニルクロリドと α 又は β -ヒドロキシケトン塩基性条件下反応させることにより得られる。一般式 [IV] で表される化合物の場合、対応する酸アミドをアルカリ存在下で臭素化した後、弱酸性条件下でスルホン酸ナトリウム塩と反応させることにより合成される。一般式 [V] で表される化合物の場合、相当するカルボニル化合物をヒドロキシルアミンと反応させオキシムとした後、スルホン酸無水物等と反応させることにより合成される。一般式 [VI] で表される化合物の場合、対応するスルフォニルクロリド等とアルコール類を塩基性条件下で反応させることにより合成される。一般式 [VII] で表される化合物の場合、対応するスルフィド類を酸化することにより合成される。

【0034】この様にして合成された一般式 [I] ~ [VII] で表される化合物の感光性樹脂組成物における含量は、全固形分に対し 0.1 ~ 20 重量%が適当であり、好ましくは 0.5 ~ 15 重量%、更に好ましくは 1

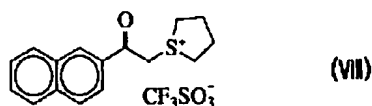
~ 10 重量%である。本発明において、上記一般式

[I] ~ [VII] で表されるの光酸発生剤以外にも、以下に示す様な光酸発生剤であれば併用してもよい。ただし、本発明の光酸発生剤以外の光酸発生剤を併用する場合、その比率は本発明の光酸発生剤に対してモル比で等量以下、好ましくは 75%以下であり、更に好ましくは 50%以下である。等モルを越えて併用した場合には本発明の効果は得られない。

【0035】併用してよい光酸発生剤としては例えば、特開平 7-25846 号公報、特開平 7-28237 号公報、特開平 7-92675 号公報、特開平 8-27102 号公報等に記載されている、脂肪族アルキルスルフォニウム塩類、例えば β -オキシシクロヘキシルメチル (2-ノルボルニル) スルフォニウム トリフルオロメタンスルフォナートやシクロヘキシルメチル (β -オキシシクロヘキシル) スルフォニウム トリフルオロメタンスルフォナート、および N-ヒドロキシルスクシンイミドスルフォネート類、さらには J. Photopolym. Sci. Technol., Vol 7, No3, p 423 (1994) 等に記載されている下記一般式 (VIII) で示されるスルフォニウム塩、下記一般式 (IX) で示されるジスルホン類の化合物を挙げることができる。

【0036】

【化 20】



【0037】式中、 $R_4 \sim R_5$ は同じでも異なってもよく、アルキル基、環状アルキル基を表す。

【0038】また、併用する割合を極めて小さくするのであれば下記一般的な光酸発生剤も併用してよい。但し、下記の一般的な光酸発生剤の場合にはその含有量は全固形分中で2重量%以下にすべきである。更に好ましくは1重量%以下である。

【0039】このような光酸発生剤としては、たとえば S.I.Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423 (1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D.C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468 (1984)、C.S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V. Crivello et al, *Polymer J.*, 17, 73 (1985)、J.V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978)、W.R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984)、J.V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985)、J.V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141 (1981)、J.V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J.V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、J.V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979) 等に記載のセレニウム塩、C.S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26 (1986)、T.P. Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007 (1

980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377 (1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753 (1987)、E. Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1 (1985)、Q.Q. Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317 (1987)、B. Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24) 2205 (1973)、D.H.R. Barton et al, *J. Chem. Soc.*, 3571 (1965)、P.M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695 (1975)、M. Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445 (1975)、J. W. Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170 (1988)、S.C. Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11(4), 191 (1985)、H.M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001 (1988)、P.M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532 (1972)、S. Hayase et al, *Macromolecules*, 18, 1799 (1985)、E. Reichmanis et al, *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 130(6)、F.M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001 (1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のオニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、G. Berner et al, *J. Rad. Curing*, 13(4)、W. J. Mijs et al, *Coating Technol.*, 55(697), 45 (1983)、Akzo、H. Adachi et al, *Polymer Preprints, Japan*, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0040】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M.E. Woodhouse et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5586 (1982)、S.P. Pappas et al, *J. Imaging Sci.*, 30(5), 218 (1986)、S. Kondo et al, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 9, 625 (1988)、Y. Yamada et al, *Makromol. Chem.*, 152, 153, 163 (1972)、J.V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 3845 (1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

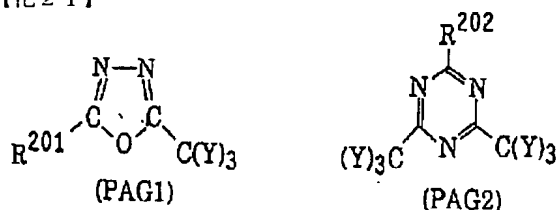
【0041】さらに V.N.R. Pillai, *Synthesis*, (1), 1 (1980)、A. Abad et al, *Tetrahedron Lett.*, (47) 4555 (1971)、D.H.R. Barton et al, *J. Chem. Soc., (C)*, 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。上記併用可能な活性光線または放射線の照射により分解

して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG 1) で表されるオキサゾール誘導体または一般式 (PAG 2) で表される S-トリアジン誘導体。

【0042】

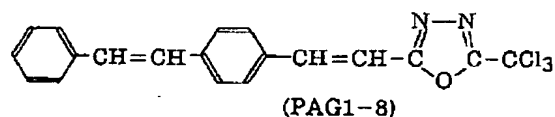
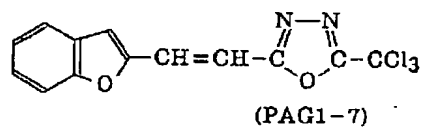
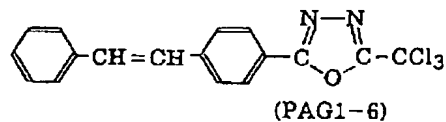
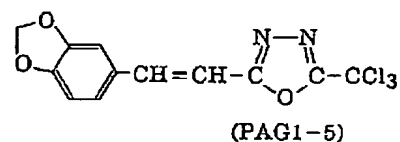
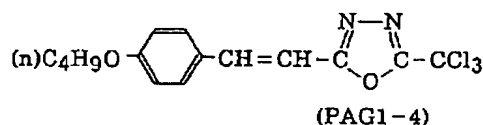
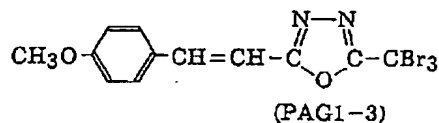
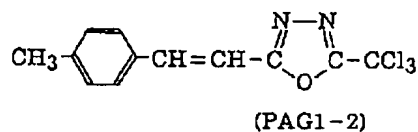
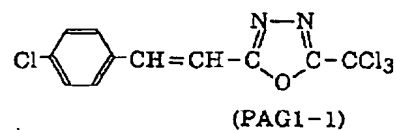
【化21】



【0043】式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$ をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

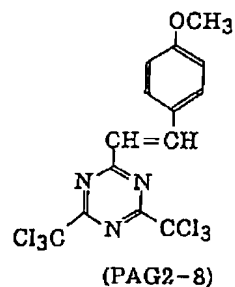
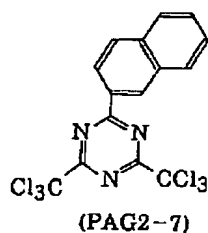
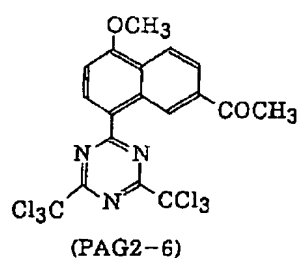
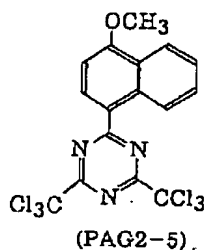
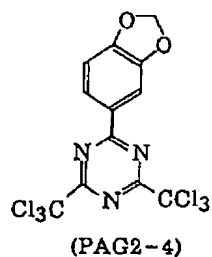
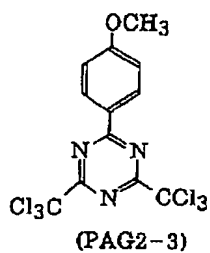
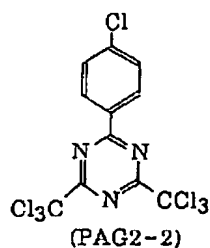
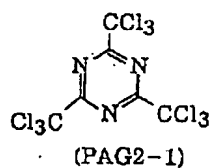
【0044】

【化22】

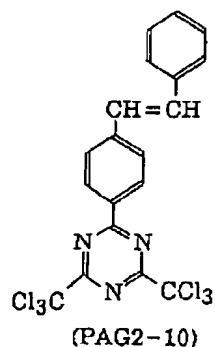
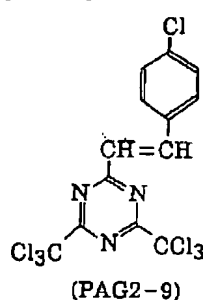


【0045】

【化23】

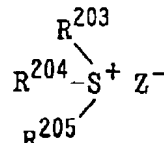
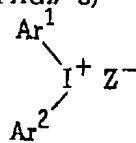


【0046】
【化24】



【0047】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0048】
【化25】



【0049】式中、 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。ここで、好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0050】 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8

のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基である。

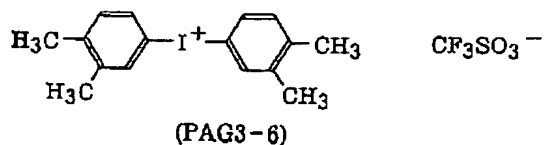
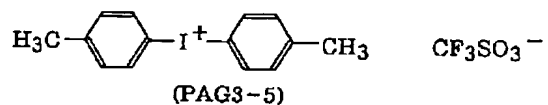
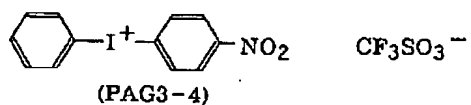
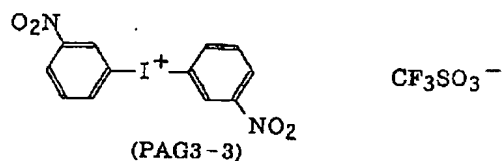
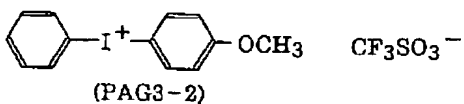
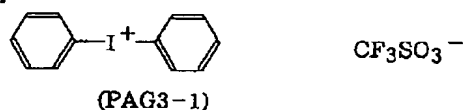
【0051】Z⁻は対アニオンを示し、CF₃SO₃⁻等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオンを示す。

【0052】またR²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵のうちの2つおよびAr¹、Ar²はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0053】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

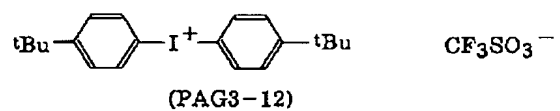
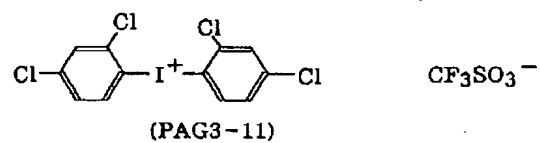
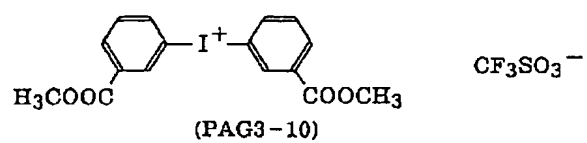
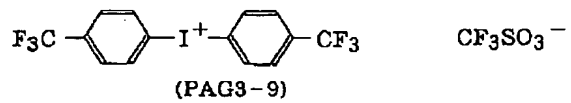
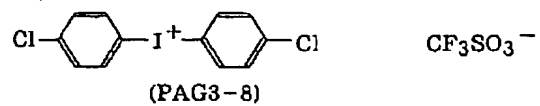
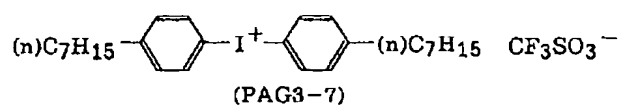
【0054】

【化26】



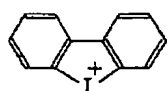
【0055】

【化27】

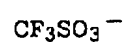


【 0 0 5 6 】

【 化 2 8 】

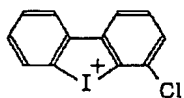


(PAG3-13)

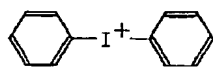
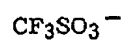


【0 0 5 7】

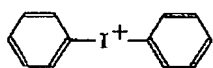
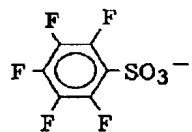
【化 2 9】



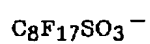
(PAG3-14)

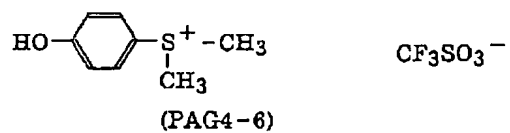
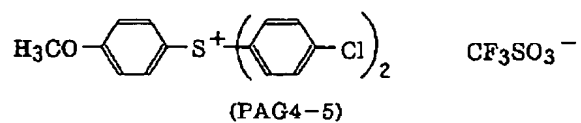
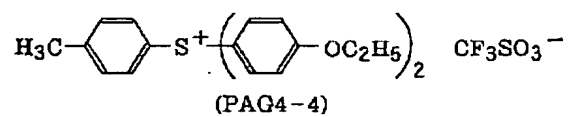
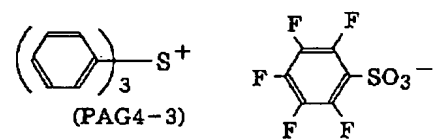
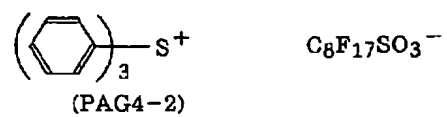
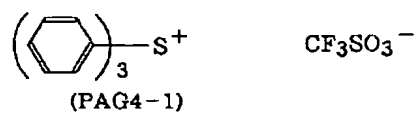


(PAG3-15)



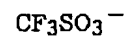
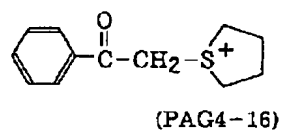
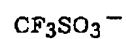
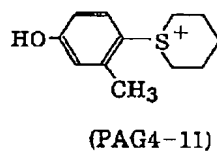
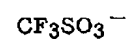
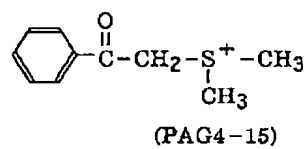
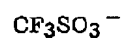
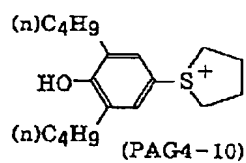
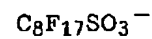
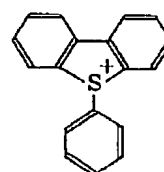
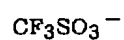
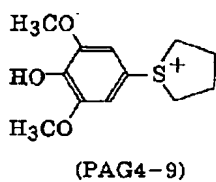
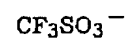
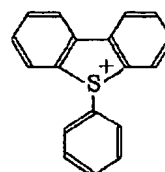
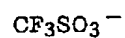
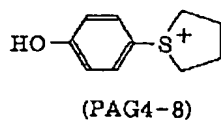
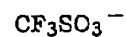
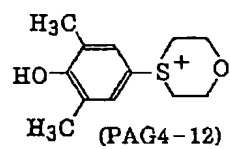
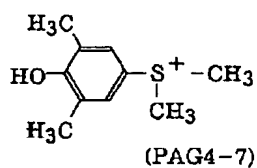
(PAG3-16)





【 0 0 5 8 】

【 化 3 0 】

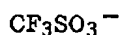
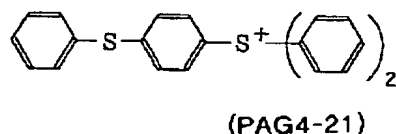
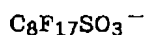
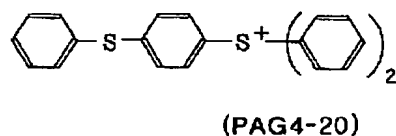
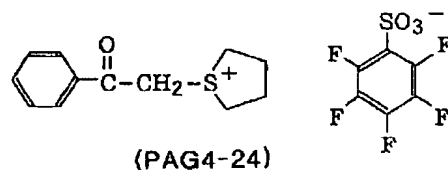
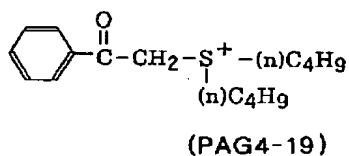
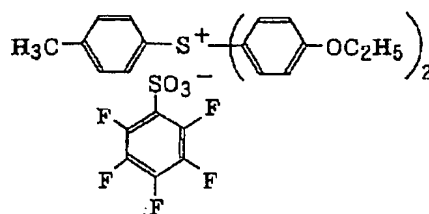
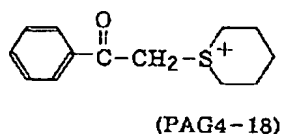
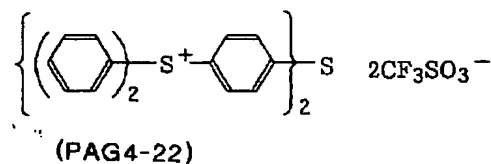
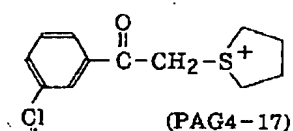


【 0 0 5 9 】

【 化 3 1 】

【 0 0 6 0 】

【 化 3 2 】



【0061】

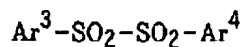
【化33】

【0062】一般式 (PAG 3)、(PAG 4) で示される上記オニウム塩は公知であり、たとえば J.W. Knapczyk et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al., J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al., Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V. Crivello et al., J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第 2,807,648 号および同 4,247,473 号、特開昭 53-101,331 号等に記載の方法により合成することができる。

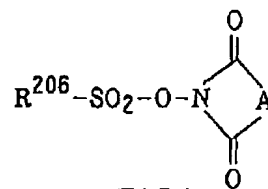
【0063】(3) 下記一般式 (PAG 5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (PAG 6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0064】

【化34】



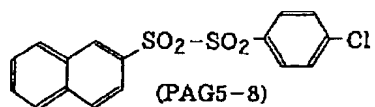
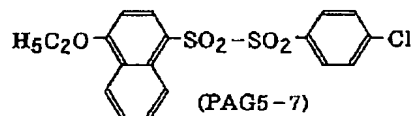
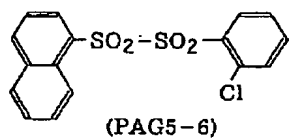
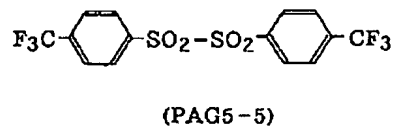
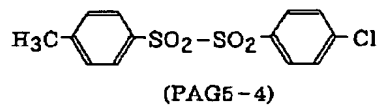
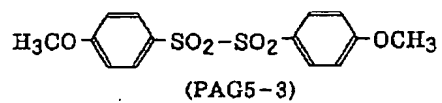
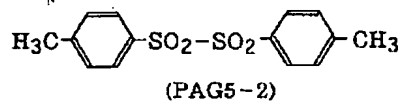
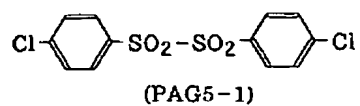
(PAG5)



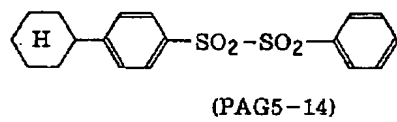
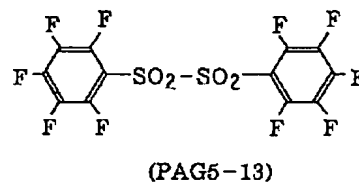
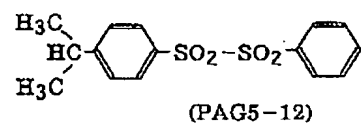
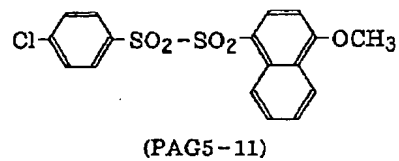
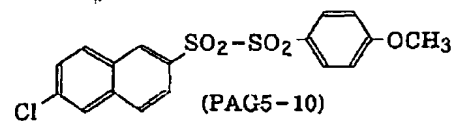
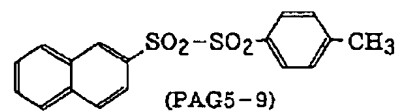
【0065】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0066】

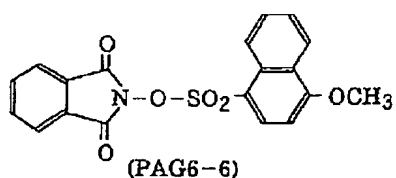
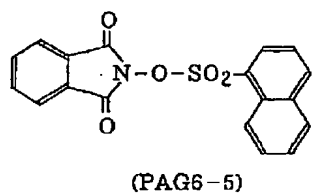
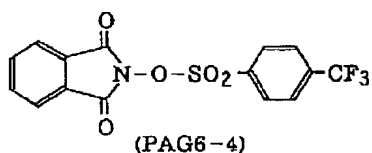
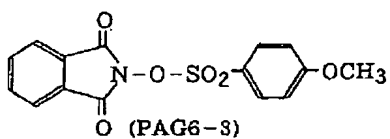
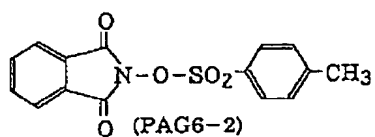
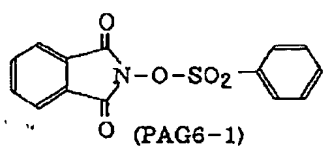
【化35】



【0067】
【化36】

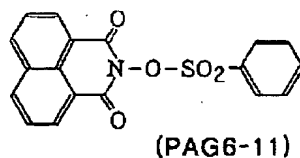
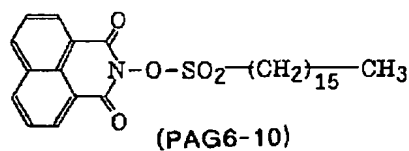
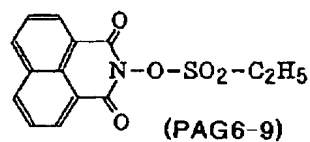
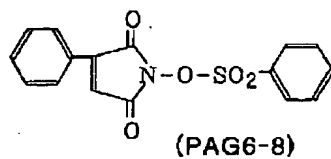
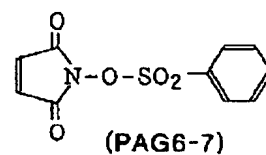


【0068】
【化37】



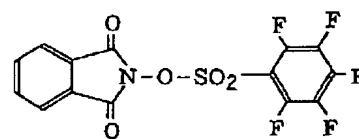
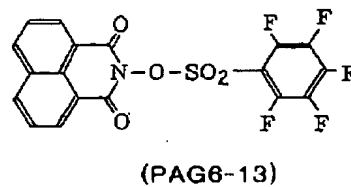
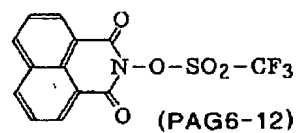
【0069】

【化38】



【0070】

【化39】



【0071】次に、酸によりアルカリ現像液に対する溶解性を増大させる置換基を有する樹脂に関し説明する。樹脂としての基本的性能としては以下のようなものが要

求される。

- (1) 露光波長に対する透明性
- (2) ドライエッチング耐性
- (3) 塗布溶剤に対する溶解性
- (4) 適当なガラス転移点温度

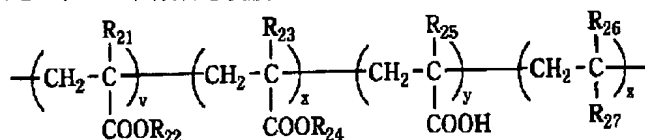
【0072】レジストのバインダー樹脂としてはノボラック樹脂やパラヒドロキシスチレン等のスチレン系樹脂が使用されてきた。その理由は、芳香環の有する高い

(2) のドライエッチング耐性にある。しかし、前記の通り芳香環由来の高い露光波長光吸収のためこれらの素材は使用できない。本発明においては、酸分解性基を有する樹脂においては、170～220nmの波長の露光光に対する光学濃度が $0.35\mu\text{m}^{-1}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.32\mu\text{m}^{-1}$ 以下、更に好ましくは $0.30\mu\text{m}^{-1}$ 以下である。また、上記樹脂と光酸発生剤を加え、感光性樹脂組成物とし、この組成物を製膜し

た場合、光学濃度が $0.40\mu\text{m}^{-1}$ 以下であり、好ましくは $0.36\mu\text{m}^{-1}$ 以下、より好ましくは $0.32\mu\text{m}^{-1}$ 以下である。ここで上記光学濃度は、酸分解性基を有する樹脂又は光酸発生剤および酸分解性基を有する樹脂を後記レジスト塗布溶剤に溶解させ、石英基板上に塗布、乾燥することにより製膜した場合の塗膜の $1.0\mu\text{m}$ 当たりの光学濃度を、紫外線吸収測定装置を使用し測定した値である。この光学濃度を満足する樹脂としては脂環式アルキル基を側鎖に有する化合物を巧みに使用することで達成される。上記のような樹脂としては以下のようなものを挙げることができ、本発明の酸によりアルカリ現像液に対する溶解性を増大させる置換基を有する樹脂として使用できる。

【0073】

【化40】

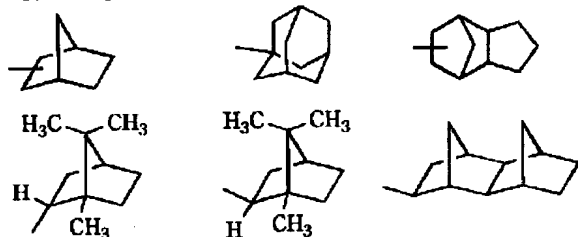


【0074】式中、

R_{21} 、 R_{23} 、 R_{25} 、 R_{26} ：各々同じでも異なってもよく水素原子、メチル基

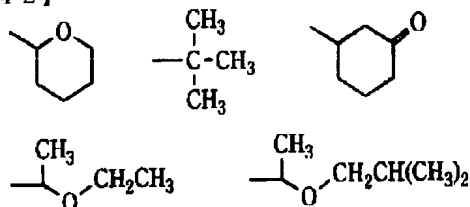
【0075】 R_{22} ：

【化41】



【0076】 R_{24} ：

【化42】



【0077】

R_{27} ： COOCH_3 、 COOC_2H_5 、 CN 、

v ： $0.3 \sim 0.7$

x ： $0.2 \sim 0.6$

y ： $0.05 \sim 0.3$

z ： $0 \sim 0.2$

$v + x + y + z = 1$

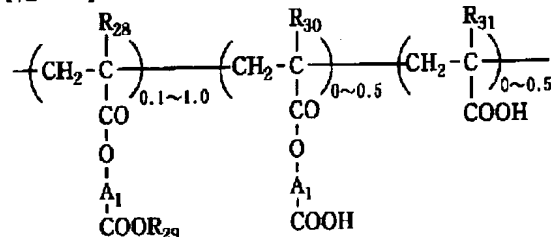
を表す。

【0078】また、下記のような側鎖の連結部分に脂環式化合物を導入した樹脂も本発明の酸によりアルカリ現

像液に対する溶解性を増大させる置換基を有する樹脂として使用できる。

【0079】

【化43】

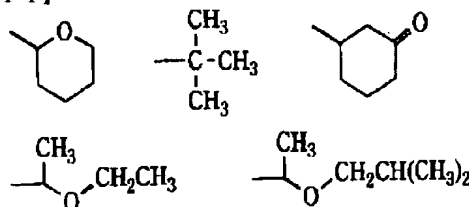


【0080】式中、

R_{28} 、 R_{30} 、 R_{31} ：各々同じでも異なってもよく水素原子、メチル基

【0081】 R_{29} ：

【化44】



【0082】 A_1 ：

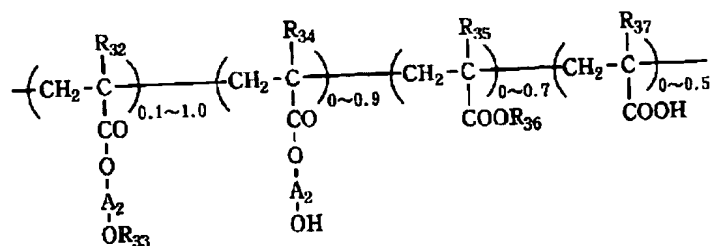
【化45】



【0083】を表す。

【0084】

【化46】



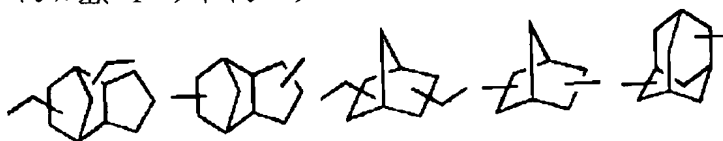
【0085】式中、

R₃₂、R₃₄、R₃₅、R₃₇：各々同じでも異なってもよく水素原子、メチル基、R₃₃、R₃₆：各々同じでも異なってもよくtert-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロフラン-2-イル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、3-オキシシクロヘキシル基、1-メトキシエチ

ル、1-エトキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-(n-ブトキシ)エチル基、1-(tert-ブトキシ)エチル基、

【0086】A₂：

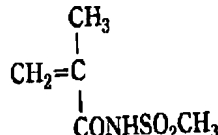
【化47】



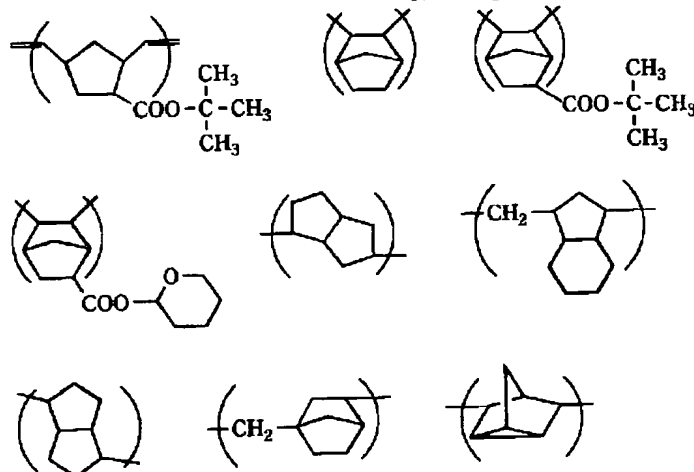
【0087】なお、前記の3つの一般式で表される脂環式アルキル基を有する樹脂の中で、式中のアクリル酸またはメタアクリル酸を下記のモノマーに変更することにより、未露光部の膜べり量が改善されることを見出している。

【0088】

【化48】

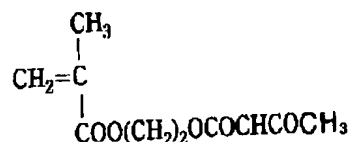


【0089】



【0092】本発明において、酸によりアルカリ現像液に対する溶解性を増大させる置換基を有する樹脂の重量平均分子量としては、5,000~150,000が好ましく、より好ましくは10,000~100,000である。本発明において、酸によりアルカリ現像液に対する溶解性を増大させる置換基を有する樹脂の組成物中の含有量としては、全固形分に対して、40重量%~9

【化49】



【0090】さらに、主鎖部分に脂環式化合物を導入した樹脂も本発明の酸によりアルカリ現像液に対する溶解性を増大させる置換基を有する樹脂として使用できる。例えば、下記モノマー単位を有する樹脂を挙げることができるが、これに限られるものではない。

【0091】

【化50】

8重量%が好ましく、より好ましくは50重量%~95重量%である。

【0093】本発明の感光性樹脂組成物には系のアルカリ溶解性を向上させる目的や、系のガラス転移温度を調節し、膜がもろくなったり、耐熱性が劣化したりすることを防ぐ目的で適当なアルカリ可溶性の低分子化合物を添加してもよい。このアルカリ可溶性低分子化合物とし

ては、ジアルキルスルホンアミド化合物やジアルキルスルフォニルイミド ($-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-$) 化合物、ジアルキルジスルフォニルイミド ($-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-$) 化合物などの分子内に酸性基を含有する化合物を挙げることができる。このアルカリ可溶性の低分子化合物の含有量は、上記酸によりアルカリ現像液に対する溶解性を増大させる置換基を有する樹脂に対して、40重量%以下が好ましく、より好ましくは30重量%以下であり、更に好ましくは25重量%以下である。

【0094】本発明にて用いる溶剤として好ましいものは、本発明における樹脂と光酸発生剤からなる成分が十分に溶解し、かつその溶液がスピンコート法などの方法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、単独でも2種類以上を混合して用いても良い。具体的には、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、ターシヤルブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、*N*-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、などが挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるものではない。

【0095】また本発明の感光性樹脂組成物の「基本的な」構成成分は、前記一般式 [I] ~ [VII] で表される特定の光酸発生剤および酸によりアルカリ現像液に対する溶解性を増大させる置換基を有する樹脂、溶媒（必要に応じてアルカリ可溶性低分子化合物）であるが、必要に応じて界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料などの他の成分を添加しても構わない。

【0096】また、本発明を用いて微細パターンの形成を行う場合の現像液としては、本発明で使用する樹脂の溶解性に応じて適当な有機溶媒、またはその混合溶媒、あるいは適度な濃度のアルカリ溶液、水溶液またはその混合物、あるいはアルカリ溶液と適当な有機化合物、有機溶媒との混合物を選択すれば良い。使用される有機溶媒、有機化合物としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、3-メチル-2-シクロペンタノンなどのケトン類、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルア

ルコール、イソブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、3,5-ジメチルシクロヘキサノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジオールなどのアルコール類、そのほか、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、ベンゼン、トルエン、キシレン、フェノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミドなどの有機溶剤が挙げられる。また、使用されるアルカリ溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ類や、エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、などの有機アミン類、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシドなどの有機アンモニウム塩などを含む水溶液、または有機溶剤、およびそれらの混合物が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0097】本発明の感光性樹脂組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.4~1.5 μm が好ましい。本発明において、露光手段としては、ArFエキシマレーザーステッパ-露光など、露光波長が170~220 nmの範囲に含まれるものであればいずれでもよく、特に好ましいのはArFエキシマレーザーステッパ-である。

【0098】

【実施例】

合成例 (1) 樹脂Aの合成

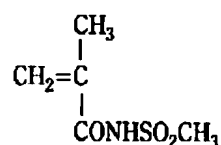
J. Photopoly. Sci. Tech. 1995, 8, 623記載の方法で*t*-ブチルメタクリレート40mol%、メチルメタクリレート40mol%、メタクリル酸20mol%を反応させ、ラジカル重合体である樹脂Aを合成した。標準ポリスチレンを基準として測定した重量平均分子量は119,000であった。

【0099】合成例 (2) 樹脂Bの合成

メタクリル酸の代わりに下記モノマーを使用した以外は、J. Photopoly. Sci. Tech. 1995, 8, 623記載の方法で樹脂Bを合成した。標準ポリスチレンを基準として測定した重量平均分子量は98,000であった。

【0100】

【化51】

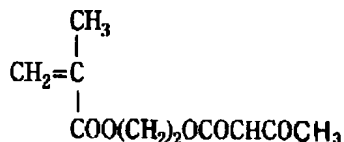


【0101】合成例 (3) 樹脂Cの合成

メタクリル酸の代わりに下記モノマーを使用した以外は、J. Photopol. Sci. Tech. 1995, 8, 623記載の方法で樹脂Cを合成した。標準ポリスチレンを基準として測定した重量平均分子量は96,000であった。

【0102】

【化52】



【0103】合成例(4) 樹脂Dの合成

合成例(1)のt-ブチルメタクリレート代わりにメタクリル酸テトラピラニルエステルを使用し、特開平4-26850号公報記載の方法に準じた方法で樹脂Dを合成した。標準ポリスチレンを基準として測定した重量平均分子量は45,000であった。

【0104】実施例(1) 光学吸収の測定

常法に準じて合成した本発明の光酸発生剤〔I-6〕、〔I-7〕、〔II-2〕、〔III-1〕、〔IV-2〕、〔V-2〕、〔VI-2〕、〔VII-1〕、および下記比較用の光酸発生剤0.1mmolに、光酸発生剤を含めた固形分を14%になるように上記合成例(1)で合成した樹脂Aを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート3.4gに溶解、0.20μmのフィルターで濾過、得られたレジスト溶液を石英ガラス基板上にスピンナーを使用し塗布110℃で90秒間乾燥し、製膜した(膜厚:1μm)。得られた膜の193nmの光学濃度を紫外線吸収装置を使用し測定した。また、樹脂単独により同様の方法で製膜し、膜の193nmの光学濃度を紫外線吸収装置を使用し測定した。得られた結果を表1に示す。

表 1

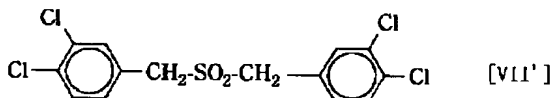
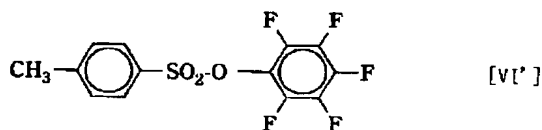
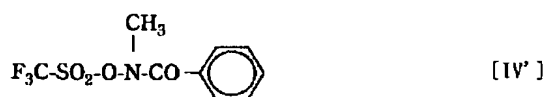
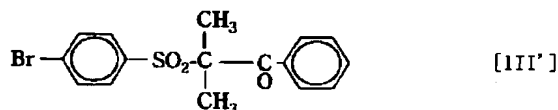
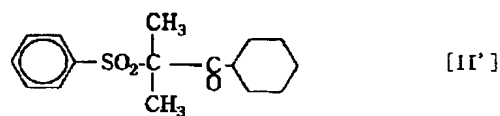
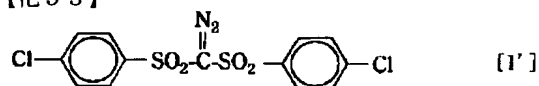
光酸発生剤	樹脂	光学濃度 [μ ⁻¹]	光酸発生剤	樹脂	光学濃度 [μ ⁻¹]
—	A	0.09	〔V-2〕	A	0.22
—	B	0.08	〔VI-2〕	A	0.23
—	C	0.09	〔VII-1〕	A	0.22
—	D	0.08	〔I'〕	A	1.23
—	比較用E	2.85	〔II'〕	A	0.86
—	比較用F	3.23	〔III'〕	A	1.36
〔I-6〕	A	0.21	〔IV'〕	A	0.67
〔I-7〕	A	0.23	〔V'〕	A	0.73
〔II-2〕	A	0.25	〔VI'〕	A	1.16
〔III-1〕	A	0.24	〔VII'〕	A	1.21
〔IV-2〕	A	0.27	〔I-6〕	比較用E	3.02

【0107】比較用樹脂E：特開平4-210960記載のヒドロキシスチレンと4-tert-ブトキシスチレンの共重合体

比較用樹脂F：特開平3-103854および同6-202335記載の4-ヒドロキシスチレンとスチレンの共重合体および3,4-ジメトキシベンズアルデヒドビス(フェノキシエチル)アセタール

【0105】

【化53】



【0106】

【表1】

【0108】上記表1の結果から、本発明の光酸発生剤が本発明のターゲットとする露光波長領域の光に対して低い吸光度、すなわち高い透明性を有することから、透明性の高い樹脂との組合わせで、170nm～220nmという極めて短波長の光による単層リソグラフィに適することがわかる。一方、光酸発生剤が本発明の構造に類似しているものの本発明に該当しないものを使用した場

合、露光光に対する膜の透明性が確保できず、170nm～220nmという極めて短波長の光による単層リソグラフィには適用できないことがわかる。

【0109】実施例(2) プロファイル観察-1

本発明の樹脂Dと本発明の光酸発生剤、比較用の光酸発生剤を上記実施例(1)と同様の処方で混合し、濾過することにより調製したレジスト液を、スピナーを使用してシリコンウエハー上に塗布し、130℃60秒乾燥後、172nmエキシマレーザーランプで1μの大パター

表 2

光酸発生剤	樹 脂	側壁角	光酸発生剤	樹 脂	側壁角
[I-6]	D	86	[I']	D	61
[II-2]	D	85	[II']	D	68
[III-1]	D	85	[III']	D	56
[IV-2]	D	86	[IV']	D	67
[V-2]	D	87	[V']	D	69
[VI-2]	D	87	[VI']	D	55
[VII-1]	D	87	[VII']	D	57

【0111】なお、比較用樹脂Eを使用し同様の実験を試みたが、パターンが得られなかった。上記結果の通り、本発明の組成物により、より矩形なパターンが得られることが判明した。

【0112】実施例(3) プロファイル観察-2

本発明の樹脂A～Cと本発明の光酸発生剤[II-2]を組み合わせ上記実施例(1)と同様の処方で混合し、濾過することにより調製したレジスト液を、スピナーを使用してシリコンウエハー上に塗布し、130℃60秒乾燥後、172nmエキシマレーザーランプで1μの大パターンを露光し、110℃60秒加熱後、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像した。得られたシリコンウエハー上のパターンを走査型電子顕微鏡により観察し、未露光部分の膜べり量を評価した。結果を下表3に示す。ここで、膜べり量とは、露光後、加熱処理した後の未露光部の膜厚とアルカリ現像後の未露光部の膜厚の変化量を加熱処理した後の未露光部の膜厚で割った値の百分率のことを言い、観察されないことが好ましい。

ンを露光し、110℃60秒加熱後、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像した。得られたシリコンウエハー上のパターンを走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、側壁角を評価した。結果を下表2に示す。ここで側壁角とはアルカリ現像後のパターンをSEM観察して、基板面および言い、90°に近い程良好なプロファイルと言える。

【0110】

【表2】

【0113】

【表3】

表 3

樹 脂	膜べり量
A	10%
B	5%
C	観察されず

【0114】本発明の樹脂の中でも樹脂BやCの様な、特定のモノマーを共重合させたものが未露光部分の膜べり量の点でよりすぐれた性能を示すことがわかった。

【0115】

【発明の効果】本発明の光酸発生剤と特定の樹脂を含む遠紫外線露光用感光性樹脂組成物及びそれを用いた方法は、170～220nmの波長を有する光に対し高い透明性を有し、かつ同波長の光で露光した時の酸発生効率が高いことから、170～220nmの露光光を使用したリソグラフィ用として、優れた素材を提供するという効果を奏する。